

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-295691

(43)Date of publication of application : 02.12.1988

(51)Int.Cl.

C09J 3/16

C08J 5/12

C09J 5/00

(21)Application number : 62-130616

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 26.05.1987

(72)Inventor : HAGIWARA SHOJI
EGUCHI CHIKAHITO**(54) VULCANIZING ADHESIVE COMPOUND AND BONDING METHOD USING THE SAME****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a vulcanizing adhesive compound exhibiting the effect of remarkably improving water-resistant adhesion in the bonding between a metal and a nitrile rubber or the like, which comprises a novolak phenolic resin, a particular condensation resin, and a curing agent.

CONSTITUTION: A vulcanizing adhesive compound comprising a novolak phenolic resin, a condensation resin prepared by a condensation of an arom. alkyl ether with phenol, and a curing agent, e.g., an amine compd. such as hexamethylenetetramine or a phosphorus compd. such as triphenylphosphine. A metal can be bonded to a rubber by applying this compound to the metal, conducting a baking treatment, bringing an unvulcanized nitrile rubber into contact with the baked metal, and conducting pressure vulcanization at a vulcanization temp. According to this method, sufficient bonding strength can be maintained, e.g., even in hot water. Therefore, this method can be applied to bonding of a metal to rubber parts for various industries, e.g., oil seal, gasket, packing, and valve. Further, this method can be similarly applied to bonding of a metal to an acrylic rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-295691

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月2日

C 09 J 3/16
C 08 J 5/12
C 09 J 5/00J L P
C E Q
J G U6681-4J
8720-4F
8016-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 加硫接着剤配合物及びそれを用いる接着方法

⑯ 特 願 昭62-130616

⑰ 出 願 昭62(1987)5月26日

⑱ 発 明 者 萩 原 祥 司

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-2

⑲ 発 明 者 江 口 力 人

神奈川県藤沢市遠藤921 羽根沢団地22-406

⑳ 出 願 人 エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

加硫接着剤配合物及びそれを用いる接着方法

2 特許請求の範囲

1. ノボラック型フェノール樹脂、芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂及び硬化剤を含有してなる加硫接着剤配合物。

2. 有機溶剤溶液として調製された特許請求の範囲第1項記載の加硫接着剤配合物。

3. ノボラック型フェノール樹脂、芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂及び硬化剤を含有してなる加硫接着剤配合物を金属に塗布し、焼付け処理を行った後、未加硫のニトリルゴムを接触させ、加硫温度で加圧加硫することを特徴とする金属とゴムとの接着方法。

4. 加硫接着剤配合物が有機溶剤溶液として用いられる特許請求の範囲第3項記載の接着方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、加硫接着剤配合物及びそれを用いる

接着方法に関する。更に詳しくは、金属とニトリルゴムとの間の接着等に有効に用いられる加硫接着剤配合物及びそれを用いる接着方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、金属とニトリルゴムとの間の接着には、主としてフェノール樹脂系の接着剤が用いられているが、フェノール樹脂系の加硫接着剤を用いた場合には、接着後の耐水性に問題があり、水環境下例えば温水中では金属面からの剥れが発生することが多い。

〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで、本発明者等は、水環境下例えば温水中においても十分な接着力が保持される様な接着剤配合物を求めて種々検討の結果、以下の加硫接着剤配合物を見出し、又それを用いることによりかかる目的を十分に満足させるものであることを見出し、本発明に至った。

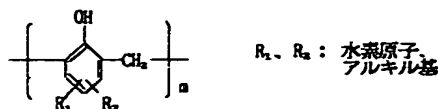
〔問題点を解決するための手段〕

従って、本発明は加硫接着剤配合物に係り、この加硫接着剤配合物は、ノボラック型フェノール

樹脂、芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂及び硬化剤を含有してなる。

本発明は又、かかる加硫接着剤配合物を用いる金属とゴムとの接着方法に係り、金属とゴムとの接着は、かかる加硫接着剤配合物を金属に塗布し、焼付け処理を行った後、未加硫のニトリルゴムを接触させ、加硫温度で加圧加硫することにより行われる。

加硫接着剤配合物の一成分であるノボラック型フェノール樹脂は、次のような一般式で表わされるものである。



このように、ノボラック型フェノール樹脂は、フェノールあるいはアルキル置換フェノールとホルムアルデヒドとを酸触媒下で反応させることにより、アルコール、ケトンなどの有機溶剤に可溶な松やに状物として得られ、これにアミン化合物あるいはリン化合物などの硬化剤を加えて加熱す

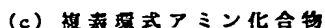
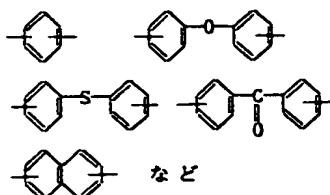


m : 0 または 25 程度迄の正の整数

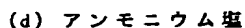
n : 正の整数



R_3 :



ヘキサメチレンテトラミンなど



テトラブチルアンモニウムブロミド、

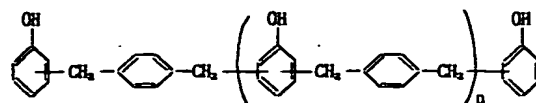
テトラブチルアンモニウムヨージド、

テトラプロピルアンモニウムクロリドなど

又、リン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィンなどのホスフィン、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリドなどのホスホニウム塩などが用いられる。これらの硬化剤の中、ヘキサ

ることによって、不溶不融のフェノール樹脂を形成する。本発明においては、融点が約100~150℃程度、分子量が約数100~数1000程度のものが用いられる。

又、他の一成分である芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂は、次の様な一般式で表わされるものである。



芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂は、従来のノボラック型フェノール樹脂に比べ、メチレン結合がパラキシレン結合となっている為耐熱性に優れており、又構造上OH基が少ない為耐水性も優れている。

本発明においては、軟化点約80~120℃、平均分子量約1000~5000程度のものが用いられる。

硬化剤としては、アミン化合物またはリン化合物が一般に用いられる。

アミン化合物としては、次の一般式で表わされるようなものが用いられる。

メチレンテトラミンが好んで用いられる。

これらの各成分は、ノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して、芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂が約50~150重量部の割合で、又硬化剤が約5~30重量部の割合でそれぞれ用いられる。上記縮合樹脂の割合が50重量部未満の場合には耐水性が低下し、一方150重量部を超える場合にはゴムとの反応性が低下する。又、上記硬化剤の割合が5重量部未満の場合には、硬化速度が小さくなり、耐水性も低下し、逆に30重量部を超える場合には硬化剤が残留し、耐水性が低下する。

以上の各成分を必須成分とする加硫接着剤配合物は、一般に有機溶剤溶液として調製されて使用される。有機溶剤としては、これらの各配合成分を溶解し得るものであれば任意のものを使用し得る。

この加硫接着剤配合物を金属とニトリルゴムとの接着に用いる場合には、この配合物を金属面に塗布し、室温で約30~60分間風乾させた後、好ま

しくは約100～200℃で約10～30分間加熱して焼付け処理を行った後、金型内で未加硫のニトリルゴムをその上に置きあるいは注入するなどして金属と接触させ、ニトリルゴムの加硫温度である約150～200℃で加圧加硫することにより接着が行われる。

金属としては、軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、黄銅、亜鉛などが用いられる。

[発明の効果]

本発明に係る加硫接着剤配合物を用いて金属とニトリルゴムとの接着を行うと、従来のフェノール樹脂系の加硫接着剤に比べ、耐水接着性を著しく向上させる効果がある。

従って、本発明の加硫接着剤配合物は、この様な性質を利用して、各種工業用のゴム部品例えばオイルシール、ガスケット、パッキング、バルブ部品等と金属との接着に有効に適用される。又金属とニトリルゴムとの接着以外にも、金属とアクリルゴムとの接着にも適用出来る。

JIS-K6301に従って90°剥離法で剥離強度とゴム残り面積とを測定し、その結果を比較例1～2と共に、後記表2に示した。

表 1

配 合 成 分	配合量
ニトリルゴム(日本ゼオン製 ニポール1042)	100重量部
PEFカーボンブラック	50 "
酸化亜鉛	5 "
ステアリン酸	1 "
イオウ	0.8 "
加硫促進剤 TT (テトラメチルチウラムジスルフィド)	2 "
加硫促進剤 CZ (N-シクロヘキシル-2- ベンゾチアジルスルフィンアミド)	2.5 "

比較例 1

市販のフェノール樹脂接着剤(アンカーケミカル社製 タイプライBN)に実施例と同様の処理を行った軟鋼板を浸漬塗布した。塗布済みの軟鋼板を室温条件下に60分、次いで80℃の温度条件下に10分間放置して焼付けを行った。この塗布面に、前記表1に示される未加硫のニトリルゴム配合物を

[実施例]

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例

ノボラック型フェノール樹脂100重量部、芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂(三井東圧化学製 ミレックスXL-225)100重量部及びヘキサメチレンテトラミン20重量部の混合粉末を、メチルエチルケトン：メタノール(重量比1:1)混合溶剤に溶解し、固形分濃度10重量%の加硫接着剤配合物を調製した。

この加硫接着剤配合物中に、溶剤による脱脂処理及びショットブラスト処理による表面処理を施した軟鋼板を浸漬塗布した。塗布済みの軟鋼板を室温条件下に60分間、次いで180℃の温度条件下に10分間放置して焼付けを行った。

この塗布面に、下記表1に示される未加硫のニトリルゴム配合物を4mmの厚さで載せ、180℃、60 kg/cm²、4分間の条件下で加熱加硫させた。次に、圧力容器中で、120℃の水道水に100時間浸漬した。上記加硫接着物の水未浸漬物及び水浸漬物を、

4mmの厚さで載せ、180℃、60 kg/cm²、4分間の条件下で加熱加硫させた。

その後、実施例と同条件で、水道水中に浸漬を行った。

比較例 2

芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂(三井東圧化学製 ミレックスXL-225)100重量部及びヘキサメチレンテトラミン10重量部の混合粉末をメチルエチルケトン：メタノール(重量比1:1)混合溶剤に溶解し、固形分濃度10重量%の接着剤を調製した。

この接着剤に、実施例と同様の処理を行った軟鋼板を浸漬塗布した。塗布済みの軟鋼板を室温条件下に60分間、次いで180℃の温度条件下に10分間放置して焼付けを行った。この塗布面に、前記表1に示される未加硫のニトリルゴム配合物を4mmの厚さで載せ、180℃、60 kg/cm²、4分間の条件下で加熱加硫させた。

その後、実施例と同条件で、水道水中に浸漬を行った。

表 2

	測定項目	加磁接着物	
		水未浸漬物	水浸漬物
実施例	剥離力 (kgf/cm)	13.4	14.0
	ゴム残り面積 (%)	100	100
比較例 1	剥離力 (kgf/cm)	13.0	0.9
	ゴム残り面積 (%)	100	0
比較例 2	剥離力 (kgf/cm)	10.5	5.8
	ゴム残り面積 (%)	80	20

代理人

弁理士 吉 田 俊 夫